



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04032577 A**(43) Date of publication of application: **04.02.92**

(51) Int. Cl

**C23C 22/24****B05D 7/14****B32B 15/08****C23C 22/07****C25D 11/16****C25D 11/36****C25D 11/38**(21) Application number: **02136639**(22) Date of filing: **25.05.90**(71) Applicant: **KOBE STEEL LTD**

(72) Inventor: **SATO HIROSHI**  
**IKEDA TSUGUMOTO**  
**HISAMOTO ATSUSHI**  
**YAMAMURA NAGISA**  
**FUJIMOTO HIDEO**  
**TSURUNO SHIYOUKOU**  
**TAKEMOTO MASAO**

(54) **COATED AL OR AL ALLOY MATERIAL HAVING  
 SUPERIOR ADHESION OF COATING FILM AND  
 CORROSION RESISTANCE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a coated Al or Al alloy material having superior adhesion of the coating film and superior corrosion resistance by forming a specified oxygen-contg. porous film on the surface of an Al or Al alloy material and then forming a resin coating film on the porous film so that the films are joined by hydrogen bond.

**CONSTITUTION:** A film based on a phosphoric acid compd., a chromic acid compd., a metal oxide or

hydroxide, etc., is formed on the surface of an Al or Al alloy material. This film is made porous or the surface is roughened so as to make the true surface area  $\geq 3$  times as large as the apparent surface area and 20-60wt.% oxygen is incorporated into the front side of the film. A porous anodized Al film having 60-98% porosity and  $\geq 0.5\mu\text{m}$  thickness is preferably formed. A resin coating film such as an epoxy resin film is then formed on the oxygen-contg. film. The films are joined by hydrogen bond as well as by anchoring effect and a coated Al or Al alloy material having superior adhesion of the coating film and superior corrosion resistance is obtd.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-32577

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 23 C 22/24  
B 05 D 7/14  
B 32 B 15/08

識別記号

1 0 1

G

庁内整理番号

8417-4K  
8720-4D  
7148-4F※

⑭ 公開 平成4年(1992)2月4日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 塗膜密着性及び耐食性に優れた塗装A1またはA1合金材

⑯ 特 願 平2-136639

⑰ 出 願 平2(1990)5月25日

⑱ 発 明 者	佐 藤	廣 士	兵庫県神戸市東灘区住吉宮町7-3-27-306
⑱ 発 明 者	池 田	貢 基	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
⑱ 発 明 者	久 本	淳	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
⑱ 発 明 者	山 村	な ぎ さ	兵庫県神戸市西区狩場台4-19-17
⑱ 発 明 者	藤 本	日 出 男	栃木県芳賀郡二宮町久下田西3-9-4
⑱ 発 明 者	鶴 野	招 弘	栃木県真岡市大谷台町8
⑱ 発 明 者	竹 本	政 男	山口県下関市清末西町3-4-28
⑲ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所		兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
⑳ 代 理 人	弁理士 植 木 久一		

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塗膜密着性及び耐食性に優れた塗装A1またはA1合金材

## 2. 特許請求の範囲

(1) 多数の微小孔によって多孔質化若しくは粗面化されて真の表面積(S<sub>0</sub>)が平滑とみなしたときの見掛け表面積(S<sub>a</sub>)の3倍以上であり、且つ表層側に20～60重量%の酸素を含有する皮膜が、A1またはA1合金材の表面に形成されると共に、該皮膜の上に樹脂塗膜が形成され、該皮膜と塗膜が水素結合により接合されたものであることを特徴とする塗膜密着性及び耐食性に優れた塗装A1またはA1合金材。

(2) 皮膜が硝酸化合物もしくはクロム酸化合物を主成分とするものである請求項(1)記載の塗装A1またはA1合金材。

(3) 皮膜が金属酸化物もしくは金属水酸化物を主成分とするものである請求項(1)記載の塗装A1またはA1合金材。

(4) 皮膜が、空孔率60～98%で且つ膜厚が0.5 μm以上の多孔質アルマイトである塗装A1またはA1合金材。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、塗装後の塗膜密着性および耐食性が優れた塗装A1またはA1合金材に関し、この塗装A1またはA1合金材は、各種家庭電気製品の外板材や建材等として有用である。

## 〔従来の技術〕

A1またはA1合金材(以下、A1合金材で代表する)は、鉄・鋼材に比べて軽量で且つ美観に優れたものであり、また耐食性においても優れたものであるところから、上記の様な用途をはじめとして幅広く利用されている。しかし最近、品質向上の観点からA1合金材に要求される耐食性の程度は更に厳しくなっており、不動態皮膜のみからなる従来のA1合金材では需要者の要求を満たすことができなくなっている。またA1合金材についても色彩や模様を付して美感を高め

ることが行なわれているが、A1合金材の表面には緻密で不活性な酸化皮膜（不動態皮膜）が形成されており、直接塗料を塗布しても良好な塗膜密着性が得られないので、従来は塗装に先立ってクロメート処理やアルマイト処理等の密着性改善処理（塗装前処理）が行なわれていた。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

ところが上記従来技術の塗装前処理によって得られる程度の塗膜密着性改善効果や塗装後耐食性改善効果では、より一層厳しくなりつつある需要者の要望には応じきれなくなっており、苛酷な使用環境の下でも優れた塗膜密着性と塗装後耐食性を発揮し得る様な塗装A1合金材の開発が待たれている。本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、A1合金基材と塗膜の間に耐食性および塗膜密着性改善層として形成される皮膜の構成を特定することによって、従来材よりも一段と優れた塗膜密着性および塗装後耐食性を有する塗装A1合金材を提供しようとするものである。

アンカー効果（投錨効果）によって塗膜密着性が高められ、また素材表面に酸化物や水酸化物等の酸素含有化合物よりなる皮膜が存在すると、塗膜を構成する分子中の水酸基やアミノ基等の極性基が上記酸素含有皮膜との間で水素結合を形成し、これらの効果が相乗的に作用することによって塗膜密着が著しく向上するものと思われる。

そこでA1合金材に対し機械的もしくは化学的手段による粗面化もしくは多孔質化処理、酸化処理、化成処理等を施すことによって粗面化もしくは多孔質化された酸素含有皮膜を形成し、夫々について塗膜密着性に与える影響を調べた。その結果、粗面化もしくは多孔質化された皮膜表面の真の表面積（ $S_o$ ）を、平滑とみなしたときの見掛け表面積（ $S_a$ ）に対して3倍以上にしてやれば、アンカー効果が効果的に発揮され、また皮膜表面における酸素含有量を20～60%にしてやれば、水素結合による塗膜密着性改善効果が有効に発揮され、これらが接合されることによって塗膜密着性が著しく向上すると共に、塗装後耐食性

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決することのできた本発明に係る塗装A1またはA1合金材の構成は、多数の微小孔によって多孔質化若しくは粗面化されて真の表面積（ $S_o$ ）が平滑とみなしたときの見掛け表面積（ $S_a$ ）の3倍以上であり、且つ表層側に20～60重量%の酸素を含有する皮膜が、A1またはA1合金材の表面に形成されると共に、該皮膜の上に樹脂塗膜が形成され、該皮膜と塗膜が水素結合により接合されたものであるところに要旨を有するものである。

#### 〔作用〕

本発明者らはA1合金材における塗膜密着性を高めるには、被塗物である素材と塗膜との密着性を支配する因子を究明する必要があると考え、種々検討を行なった。その結果、①素材の表面形状および②素材と塗膜との水素結合力によって塗膜密着性が大きく左右されることをつきとめた。即ち素材の表面を多孔質化及び／もしくは粗面化すると、塗膜との接着有効面積が拡大すると共に

も改善されることが確認された。

換言すれば上記酸素含有皮膜の真の表面積（ $S_o$ ）が見掛け表面積（ $S_a$ ）の3倍未満であれば塗膜との間で十分なアンカー効果が発揮されず、塗膜密着性、塗装後耐食性ともに不十分となる。また皮膜表面の酸素含有量が20%未満では、塗膜との間で十分な水素結合力が得られず、やはり満足のいく塗膜密着性改善効果が得られない。一方、酸素含有量が60%を超えると皮膜自体が脆弱となり、該酸素含有皮膜がA1合金基材から剥離し易くなるので、本発明の特徴が生かせなくなる。

この様なところから本発明では、A1合金材の表面に形成される酸素含有皮膜の真の表面積（ $S_o$ ）および酸素含有量を前述の様に定めた。この様な要求を満たす酸素含有皮膜の形成方法は特に限定されないが、好ましい方法としてはたとえば次の様な方法がある。

- (1) A1合金材の表面を粗面化処理した後、この表面に酸素含有皮膜を形成する方法。

(2) A 1 合金材の表面に多孔質の酸素含有皮膜を形成する方法。

上記(1)の方法を実施する際に採用される粗面化処理法としては、たとえばショットブラスト等の機械的方法やエッチング等の化学的方法が挙げられ、また酸素含有皮膜の形成法としては、大気中で加熱する酸化法やクロメート処理法等を採用することができる。また上記(2)の方法により多孔質の酸素含有皮膜を形成する方法としては、燐酸塩処理等の化成処理法やアルマイト処理法、あるいは多孔質酸化物を溶射する方法等が例示される。

この様にして形成される酸素含有皮膜の好ましい厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上であり、この様な厚さとすることにより塗膜密着性改善効果を十分に高めることができる。

尚上記酸素含有皮膜の中でも特に好ましいのは多孔質アルマイトであり、中でも空孔率が $60 \sim 98\%$ で且つ膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である多孔質アルマイト皮膜は、アンカー効果および水素結合能力

積( $S_0$ )]/[見掛け表面積( $S_1$ )]比および酸素含有量の異なる皮膜を形成した。次いで各皮膜表面にアルキドメラミン系の焼付き硬化型塗料を乾燥膜厚が約 $20 \mu\text{m}$ となる様に塗布し、次いで $130^\circ\text{C}$ で20分間の焼付け処理を行なって塗装A 1合金板を得た。尚真の表面積( $S_0$ )の測定は電気化学的手法(定電位印加時の電流測定)により、また皮膜表面の酸素含有量および膜厚はAES分析法によって行なった。

得られた各塗装A 1合金板について、夫々下記の方法で塗膜密着性及び塗装後耐食性を測定し、第1表に一括して示す結果を得た。

#### (塗膜密着性)

供試板を $50^\circ\text{C}$ のイオン交換水に240時間浸漬した後番皿目テープ剝離試験を行ない、塗膜剝離箇所の数を求め下記の基準で評価した。

- ：剝離個数 1/100 以下 ー良好  
 △：剝離個数 2/100 ～5/100 ーやや良好  
 ×：剝離個数 6/100 以上 ー不良

ともに非常に優れたものであり、塗膜密着性および塗装後耐食性の極めて良好な塗装A 1合金板を与える。

酸素含有皮膜表面に塗布される塗料としては、分子中に水酸基やアミノ基等の極性基を有する樹脂を主成分として含むものが用いられ、その種類は特に限定されないが、好ましいものとしてはエポキシ系樹脂、アルキドメラミン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリブタジエン系樹脂等が例示され、中でもエポキシ系樹脂塗料およびアルキドメラミン系樹脂塗料は特に好ましいものとして實用される。

また本発明が適用されるA 1合金材の形状にも一切制限がなく、最も汎用性の高い板材の他、線材、棒材、管材等にも同様に適用することができる。

#### [実施例]

##### 実施例 1

A 1 合金板(5082)に、第1表に示す如く種々の酸素含有皮膜形成処理を施し、[真の表面

#### (塗装後耐食性)

供試板にクロスカットを入れ、[塩水噴霧：24hr]→[湿潤試験：80%RH×50℃×120hr]→[放置：室温で24hr]を1サイクルとして4サイクル繰り返した後、発生した糸錆の最大長さより下記の基準で評価した。

- ：最大糸錆長さ < 1mm  
 △：最大糸錆長さ 1～4mm  
 ×：最大糸錆長さ 4mm<

(以下余



第 1 表

No.	処 理 方 法	(S <sub>0</sub> )/(S <sub>a</sub> )	酸素含有皮膜 表面の酸素量 (重量%)	酸素含有皮膜の厚さ ( $\mu$ m)	塗膜密着性	塗装後耐食性	
1	ショットブラスト+クロメート処理	3.2	35	0.1	○	○	本発明
2	エッチング+大気酸化処理	3.8	43	0.2	○	○	
3	エッチング+アルマイト処理	5.6	40	10	○	○	
4	アルマイト処理	4.8	55	2	○	○	
5	燐酸亜鉛処理	6.5	22	5	○	○	
6	燐酸亜鉛+クロメート処理	6.2	28	5	○	○	
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶射	4.2	45	3	○	○	
8	Al 溶射+クロメート処理	3.5	25	0.2	○	○	
9	—	1.2	15	0.01	×	×	比較例
10	エッチング	2.6	18	0.03	×	×	
11	アルマイト処理	2.8	38	0.2	△	×	
12	クロメート処理	1.6	40	0.05	○	△	
13	Al 溶射+大気酸化処理	3.6	62	5	×	×	
14	エッチング+大気酸化処理	3.3	45	0.08	△	×	参考例

第1表からも明らかである様に、本発明の構成要件を満たす実験No.1～8では、塗膜密着性および塗装後耐食性のいずれにおいても良好な結果が得られている。

これに対し実験No.9～13は本発明構成要件のいずれかを欠く比較例であり、No.9は粗面化処理と酸素含有皮膜形成処理のいずれも行なわれておらず、No.10は粗面化処理のみで酸素含有皮膜形成処理が行なわれておらず、No.11、12は酸素含有皮膜形成処理が行なわれているだけで粗面化処理が行なわれていないため、塗膜密着性および塗装後耐食性の一方もしくは両方が悪い。またNo.13はAl溶射により粗面化した後酸化処理を行なったものであるが、酸化皮膜表面の酸素濃度が規定範囲を超えており、該皮膜が脆弱であるためAl合金材と酸化皮膜との密着性が悪くてこの部分から剥離が起こるため、塗膜密着性および塗装後耐食性のいずれも劣悪である。

実験No.14に示す参考例は、粗面化処理と酸素含有皮膜形成処理を行なったものであるが、酸

素含有皮膜の膜厚が薄いため、塗膜密着性および塗装後耐食性のいずれも殆んど改善されていない。これらの実験データより、酸素含有皮膜の膜厚は0.1 $\mu$ m程度以上にすべきであると考えられる。

#### 実施例 2

精浄化されたAl合金板(5032)の表面に、燐酸、硫酸、クロム酸あるいは硫酸溶液中で定電流陽極酸化処理を施し、多孔質アルマイト皮膜を形成した後、この上にアルキドメラミン系樹脂塗料またはエポキシ系樹脂塗料を直接塗布し、第2表に示す構成の塗装Al合金板を得た。

(塗膜密着性)：前記と同じ

(塗装後耐食性)

各供試板に、Al合金素地に連するクロスカットを入れた後塩水噴霧を840時間行ない、クロスカット部からの塗膜膨れ幅(両側最大幅の $\frac{1}{2}$ )より下記の基準で評価した。

○：膨れ幅 <0.5mm

△：膨れ幅 0.5 ～ 3 mm

×：膨れ幅 3 mm&lt;

(以下余



第 2 表

	アルマイト皮膜				塗料の種類	塗膜密着性	塗膜耐食性
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	空孔率 (%)	$S_o/S_s$	表面の酸素量 (%)			
15	0.5	90	8.5	51.0	アルキドメラミン系	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
16	1.5	85	4.7	52.8	"	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
17	2.0	80	8.3	53.0	エポキシ系	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
18	5.0	70	8.0	54.2	"	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
19	0.8	70	5.8	50.0	アルキドメラミン系	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
20	1.0	50	3.2	50.5	"	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
21	0.3	70	3.4	50.5	エポキシ系	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
22	0.3	50	2.2	50.1	エポキシ系	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
23	1.0	80	1.8	52.9	"	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
24	0.2	80	1.2	52.0	アルキドメラミン系	○ ○ ○ ○ ○ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △ △
本発明							
参考例							

また第1図は、酸素含有皮膜を膜厚が約1.0  $\mu\text{m}$ のアルマイト皮膜とし、その空孔率を種々変えた場合の塗膜密着性（塗膜密着性試験後の塗膜剥離率）に与える影響を調べた結果を示したものであり、また第2図は、アルマイト皮膜の空孔率を約70%に設定し、その膜厚とクロスカット塩水噴霧試験による塗膜膨れ幅の関係を調べた結果を示したものである。

上記第2表および第1、2図からも明らかである様に、酸素含有皮膜として多孔質アルマイトを利用する場合は、該アルマイト皮膜の空孔率を60～98%に設定し、且つ膜厚を0.5  $\mu\text{m}$ 以上とすることによって、優れた塗膜密着性および塗装後耐食性を確保し得ることが分かる。

#### 〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、AlまたはAl合金基材と塗膜との間に、(S<sub>o</sub>)/(S<sub>s</sub>)比および酸素含有量の特定された酸素含有皮膜を介在させ、塗膜との間でアンカー効果と水素結合効果を発揮させることによって、塗膜密

着性を著しく高めることができ、塗装後耐食性の良好な塗装AlまたはAl合金材を提供し得ることになった。

#### 4.図面の簡単な説明

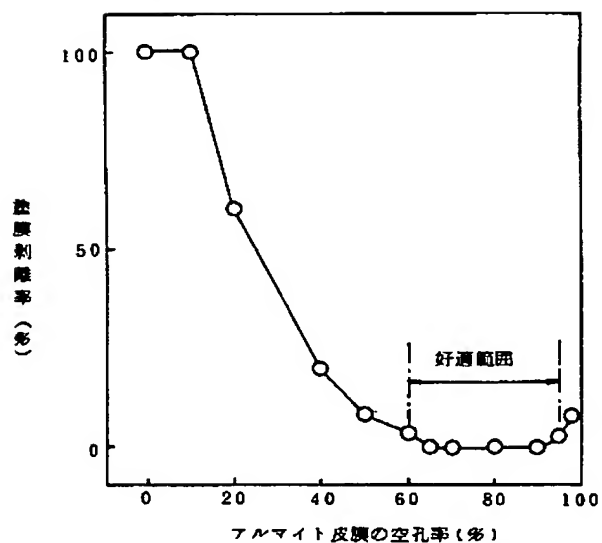
第1、2図は、塗膜密着性改善のための酸素含有皮膜を多孔質アルマイト皮膜とした場合における、アルマイト皮膜の空孔率と塗膜剥離率の関係、およびアルマイト皮膜の膜厚と塗膜膨れ幅の関係を示すグラフである。

出願人 株式会社神戸製鋼所

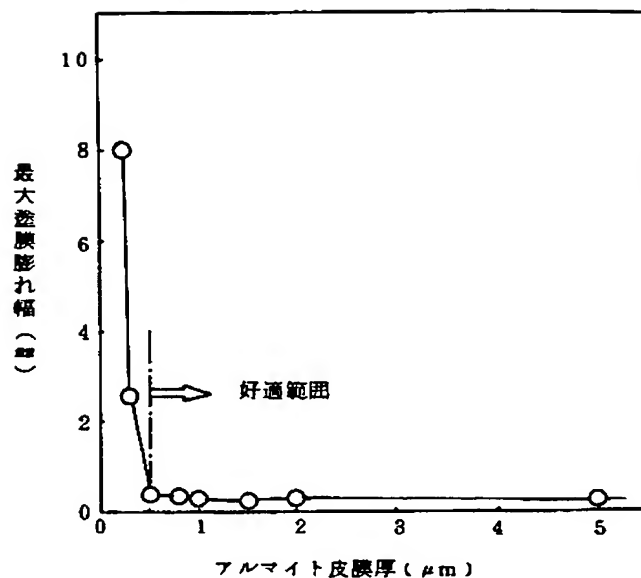
代理人 弁理士 植木 久



第 1 図



第 2 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 5

C 23 C 22/07  
C 25 D 11/16  
11/36  
11/38

識別記号

3 0 1

E  
C

庁内整理番号

8417-4K  
7179-4K  
7179-4K  
7179-4K

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**